

CATALYST FOR OLIGOMERIZING ETHYLENE AND PRODUCTION OF LINEAR ALPHA-OLEFIN BY USING THE SAME**Publication number:** JP9040710**Publication date:** 1997-02-10**Inventor:** OGURI MOTOHIRO; AOYAMA TAKAMITSU; MIMURA HIDEYUKI; KOIE YASUYUKI**Applicant:** TOSOH CORP**Classification:**

- international: *B01J31/02; C07B61/00; C07C2/30; C07C2/32; C07C11/02; C08F4/60; C08F4/69; C08F110/00; C08F110/02; C07B61/00; B01J31/02; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C08F110/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C08F4/69; B01J31/02; C07C2/30; C07C2/32; C07C11/02; C08F110/02*

- European:**Application number:** JP19950193140 19950728**Priority number(s):** JP19950193140 19950728[Report a data error here](#)**Abstract of JP9040710**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst which can give a 4-30C linear α-olefin in a high activity and selectivity when used in the oligomerization reaction of ethylene. **SOLUTION:** This catalyst for oligomerizing ethylene comprises a chromium compound, an alkylmetal compound, an ionized ionic compound represented by the formula: [C<+>] [A<->] ([C<+>] is a cation; and [A<->] is an anion) and an aromatic hydrocarbon.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40710

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>           | 識別記号  | 序内整理番号  | F I           | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|-------|---------|---------------|--------|
| C 0 8 F 4/69                        | M F G |         | C 0 8 F 4/69  | M F G  |
| B 0 1 J 31/02                       |       |         | B 0 1 J 31/02 | Z      |
| C 0 7 C 2/30                        |       |         | C 0 7 C 2/30  |        |
| 2/32                                |       |         | 2/32          |        |
| 11/02                               |       | 9546-4H | 11/02         |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く |       |         |               |        |

(21) 出願番号 特願平7-193140

(22) 出願日 平成7年(1995)7月28日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6-7-8

(72) 発明者 青山 隆充

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 三村 英之

三重県四日市市羽津乙129

(72) 発明者 鯉江 泰之

三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54) 【発明の名称】 エチレンのオリゴマー化触媒及びこれを用いた鎖状 $\alpha$ -オレフィンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 エチレンのオリゴマー化反応において、炭素数4～30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンを高活性かつ高選択的に製造する触媒を提供する。

【構成】 クロム化合物、アルキル金属化合物、下記一般式(1)

[C<sup>+</sup>] [A<sup>-</sup>] (1)

(式中、[C<sup>+</sup>]はカチオンを表し、[A<sup>-</sup>]はアニオンを表す)で示されるイオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素からなるエチレンのオリゴマー化触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム化合物、アルキル金属化合物、下記一般式(1)



(式中、 $[C^+]$ はカチオンを表し、 $[A^-]$ はアニオンを表す)で示されるイオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素を含有することを特徴とするエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項2】  $[C^+]$ が、下記一般式(2)～(7)



(式中、 $R^1$ は、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる1種以上を表す)であることを特徴とする請求項1に記載のエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項3】  $[A^-]$ が、下記一般式(8)～(11)



(式中、 $R^2$ は、フッ素原子及び $C_6X^1_5$ 基(ただし $X^1$ は、水素原子、フッ素原子及びメチル基から選ばれる1種以上を意味する)からなる群より選ばれる1種以上を表す)であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項4】 イオン化イオン性化合物が、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート又はトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項5】 クロム化合物が下記一般式(12)



(式中、 $m$ は1～6の整数であり、 $n$ は0～4の整数である。また $A^-$ は炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシレート基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、硝酸基、硫酸基並びに酸素からなる群より選ばれる1種以上を表し、 $B$ は窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれる1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項6】 アルキル金属化合物が、下記一般式(13)



(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p + q$ は1～3である。 $M$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、 $R^3$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、 $X^2$ は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項7】 芳香族炭化水素が、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、ジイソプロピルベンゼン、クロロベンゼン又はジクロロベンゼンであることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のエチレンのオリゴマー化触媒にさらにハロゲン化合物を含有することを特徴とするエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項9】 ハロゲン化合物が、下記一般式(14)



(式中、 $k$ は0～4の整数である。 $R^4$ は炭素数1～20のアルキル基、又は周期律表第IIIB、IVB若しくはVB族の元素を表し、 $X^3$ はハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)であることを特徴とするエチレンのオリゴマー化触媒。

【請求項10】 請求項1乃至請求項9のいずれかに記載されたエチレンのオリゴマー化触媒の存在下で、エチレンをオリゴマー化することを特徴とする炭素数4～30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素からなるエチレンのオリゴマー化触媒及びこれを用いたエチレンのオリゴマー化反応による炭素数4～30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンの製造方法に関する。本発明で得られる炭素数4～30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンは、高密度ポリエチレン(HDPE)や直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)の改質用モノマーとして利用されたり、可塑剤、ポリ $\alpha$ -オレフィン、界面活性剤及び高級アルコールの原料として極めて有用な化合物である。

## 【0002】

【従来の技術】エチレンをオリゴマー化して鎖状 $\alpha$ -オレフィンを製造する方法において、クロム触媒を用いることは公知である。例えば、特公昭48-34721号公報には、クロム化合物とアルキルアルミニウムハライドからなる触媒系が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭

48-34721号公報に記載の方法では、オリゴマー化反応終了時に廃クロム触媒の処理を必要とするが、主触媒金属であるクロムは構造によっては極めて毒性が強い化合物を作る。それ故、安全性や経済性の面から、クロム金属の使用量をできるだけ少なくする必要があるが、前記記載の方法では触媒活性が十分でなく、クロム金属を大量に用いなければならないという問題があった。

【0004】一方、特開平1-63532号公報には、ジルコニウム化合物と有機化合物とのアダクトとアルキルアルミニウム化合物からなる、溶媒に可溶な触媒系が、また特開平1-294710号公報には、ジルコニウム化合物と特定のアルキルアルミニウムハライドからなる触媒系が開示されている。しかし、当該方法も触媒活性が十分高いとは言えず、工業的な製造方法としてはまだ十分なものではなかった。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、エチレンのオリゴマー化反応において、炭素数4〜30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンを高活性かつ高選択的に製造する触媒を提供することにある。また、上記触媒を用いて行うエチレンのオリゴマー化反応による炭素数4〜30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンの製造方法に関する。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、クロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素からなる触媒を用いてエチレンのオリゴマー化を行うと、炭素数4〜30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンを高活性かつ高選択的に得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物、下記一般式(1)



(式中、 $[C^+]$ はカチオンを表し、 $[A^-]$ はアニオンを表す)で示されるイオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素からなるエチレンのオリゴマー化触媒並びにこの触媒の存在下にエチレンをオリゴマー化する炭素数4〜30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンの製造方法に関する。

【0008】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】本発明において使用されるイオン化イオン性化合物は、下記一般式(1)



(式中、 $[C^+]$ はカチオンを表し、 $[A^-]$ はアニオンを表す)で示される化合物が挙げられる。

【0010】上記一般式(1)において、 $[C^+]$ としては特に限定するものではないが、例えば、 $[C^+]$ が、下記一般式(2)〜(7)



(式中、 $R^1$ は、水素原子、フッ素原子、炭素数1〜20のアルキル基及びアリール基からなる群より選ばれる1種以上を表す)で示されるカチオンが挙げられる。

【0011】具体的には、上記一般式(2)で示されるカチオンとしては、トリフェニルカルベニウム等が挙げられる。上記一般式(3)で示されるカチオンとしては、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N、N-ジメチルアニリニウム、N、N-ジエチルアニリニウム、N、N-2,4,5-ペンタメチルアニリニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム等が挙げられる。上記一般式(4)で示されるカチオンとしては、トリフェニルホスホニウム、トリ(ortho-トリル)ホスホニウム、トリ(p-トリル)ホスホニウム、トリ(メシチル)ホスホニウム等のプレンステッド酸類、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。上記一般式(5)で示されるカチオンとしては、ビリジニウム、セチルビリジニウム等が挙げられる。上記一般式(6)で示されるカチオンとしては、トリメチルオキソニウム、トリフェニルオキソニウム等が挙げられる。上記一般式(7)で示されるカチオンとしては、トリメチルスルホニウム、トリフェニルスルホニウム等が挙げられる。

【0012】また、上記一般式(1)において、

$[A^-]$ としては特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(8)〜(11)



[式中、 $R^2$ は、フッ素原子及び $C_6X^1_5$ 基(ただし $X^1$ は、水素原子、フッ素原子及びメチル基から選ばれる1種以上を意味する)からなる群より選ばれる1種以上を表す]で示されるアニオンが挙げられる。

【0013】具体的には、上記一般式(8)のアニオンとしては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート等が挙げられる。上記一般式(9)のアニオンとしては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート、テトラキス(ortho-フルオロフェニル)ボーレート、テトラキス(p-フルオロフェニル)ボーレート、テトラキス(m-フルオロフェニル)ボーレート、テトラキス(3,5-ジフルオロフェニル)ボーレート、テトラキス(2,5-ジフルオロフェニル)ボーレート、

テトラキス(2, 6-ジフルオロフェニル)ボーレート、テトラキス(オートリル)ボーレート、テトラキス(p-トリル)ボーレート、テトラキス(3, 5-ジメチルフェニル)ボーレート、テトラキス(2, 5-ジメチルフェニル)ボーレート、オクタデカボーレート、ドデカボーレート、1-カルバウンデカボーレート、1-カルバドデカボーレート、テトラフルオロボーレート等が挙げられる。上記一般式(10)のアニオンとしては、ヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

【0014】これらのうち入手の容易さ及び活性の面からジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート及びトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレートが好ましく用いられる。これらのイオン化イオン性化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0015】イオン化イオン性化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して1~1,000当量であり、好ましくは1~100当量、より好ましくは1~50当量である。イオン化イオン性化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して1当量未満の場合は触媒活性が十分得られない。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して1,000当量を越える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。本発明で使用されるクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(12)



(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。またA<sup>+</sup>は炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトンナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、硝酸基、硫酸基並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、B<sup>-</sup>は窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0016】上記一般式(12)において、炭素数1~20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基、又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数1~20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基等が挙げられる。炭素数1~20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、ベンゾエート基、又はナフテノエート基等が挙げられる。炭素数1~20のβ-ジケトンナート基と

しては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオネート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0017】上記一般式(12)において、窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ピリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルホン、チオフエン、又はスルフィド等が挙げられる。

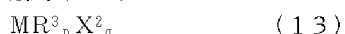
【0018】上記一般式(12)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(II)ジメチル、クロム(III)トリメチル、クロム(IV)テトラメチル、クロム(III)トリス(カーアリル)、二クロム(II)テトラキス(カーアリル)、クロム(IV)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(IV)テトラエトキシド、クロム(IV)テトラキス(iso-プロポキシド)、クロム(IV)テトラキス(tert-ブトキシド)、クロム(II)ビス(アセテート)、クロム(III)トリス(アセテート)、クロム(II)ビス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(ブチレート)、クロム(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(オキシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ネオペンタノエート)、クロム(II)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(III)トリス(ラウレート)、クロム(II)ビス(ラウレート)、クロム(III)トリス(ステアレート)、クロム(II)ビス(ステアレート)、クロム(III)トリス(ベンゾエート)、クロム(II)ビス(ナフテノエート)、クロム(III)トリス(ナフテノエート)、クロム(II)オキザレート、クロム(II)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオネート)、クロム(III)トリス(ベンゾイルアセトナート)、フッ化

第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム等が挙げられる。

【0019】さらに、トリクロロトリアニリニクロム(III)、ジクロロビス(ピリジン)クロム(II)、ジクロロビス(4-エチルピリジン)クロム(II)、トリクロロトリピリジニクロム(III)、トリクロロトリス(4-イソプロピルピリジン)クロム(III)、トリクロロトリス(4-エチルピリジン)クロム(III)、トリクロロトリ(4-フェニルピリジン)クロム(III)、トリクロロ(1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)クロム(III)、ジクロロジニトロシルビス(4-エチルピリジン)クロム(II)、ジクロロジニトロシルビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(II)、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィン)クロム(III)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-エチルホスフィン]クロム(III)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-n-プロピルホスフィン]クロム(III)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-シクロヘキシルホスフィン]クロム(III)、トリクロロ[1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン]クロム(III)、トリクロロ[トリス(2-ジエチルホスフィノエチル)ホスフィン]クロム(III)、トリクロロビス(トリブチルホスフィン)クロム(III)ダイマー、トリクロロトリス(ブチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(エチルアセテート)クロム(III)、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、トリクロロトリス(ジオキサン)クロム(III)、トリクロロトリス(iso-プロパノール)クロム(III)、トリクロロトリス(2-エチルヘキサノール)クロム(III)等が挙げられる。

【0020】これらのうち活性の面からクロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)が好ましく用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0021】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(13)



(式中、pは $0 < p \leq 3$ であり、qは $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1~3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、 $R^3$ は炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、 $X^2$ は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以

上を表す)で示される化合物が挙げられる。

【0022】上記一般式(13)において、炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0023】なお、上記一般式(13)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1、5のとき、 $AlR^{3}_{1.5}X^{2}_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_2R^3_3X^2_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0024】上記一般式(13)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルボロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面からトリメチルアルミニウムやトリエチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0025】アルキル金属化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.1~10、000当量であり、好ましくは3~3,000当量、より好ましくは10~2,000当量である。

【0026】本発明において使用される芳香族炭化水素は、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、シメン、ジイソプロピルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。これらのうち安全性や経済性の面からトルエンが好ましく用いられる。これらの芳香族炭化水素は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、芳香族炭

化水素は、触媒の成分として用いるのみならず、後述の溶媒としても用いられ、その使用量は、全触媒溶液の5重量%以上、好ましくは20重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。

【0027】本発明のエチレンのオリゴマー化触媒は、前記のクロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、オリゴマー化反応原料であるエチレンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素を溶媒中で接触させて触媒を調製し、接触と同時にオリゴマー反応を開始する方法、またはクロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素を前もって接触させて触媒を調製した後、エチレンと反応させてオリゴマー化反応を行う方法が採られる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0028】この触媒系を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル～10モル、好ましくは0.01マイクロモル～1モルの濃度で使用する。またここで用いられる溶媒としては、前記触媒の成分であるベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素の他に、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂環式炭化水素、及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素が挙げられる。また反応生成物、例えば、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0029】また、クロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素を接触させる際の温度は-100～250℃、好ましくは0～200℃である。触媒系の調製時間は特に制限されず、0分～24時間、好ましくは0分～2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0030】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素からなる触媒系に、更にハロゲン化物を添加し、エチレンのオリゴマー化触媒として供される。ハロゲン化物の共存により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0031】本発明において使用されるハロゲン化物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式

(14)



(式中、kは0～4の整数である。R<sup>4</sup>は炭素数1～20のアルキル基、又は周期律表第ⅠⅠⅠB、ⅠⅤB若しくはⅤB族の元素を表し、X<sup>3</sup>はハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が挙げられる。

【0032】上記一般式(14)のハロゲン化物としては、例えば、n-ブチルクロリド、n-ブチルブロミド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、ボロントリクロリド、ボロントリブロミド、アルミニウムトリクロリド、アルミニウムトリブロミド、シリコンテトラクロリド、チンジクロリド、チンテトラクロリド、ゲルマニウムテトラクロリド、アンチモンペンタクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリドが挙げられる。これらのうち取扱い易さの面からゲルマニウムテトラクロライドやチンテトラクロリドが好ましく用いられる。これらのハロゲン化物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0033】ハロゲン化物の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素からなる触媒の調製時に添加してもよいし、またオリゴマー化反応系に直接添加してもよい。またこのハロゲン化物の使用量は、クロム化合物1モルに対して1～1,000当量であり、好ましくは1～500当量、より好ましくは2～100当量である。

【0034】このようにして調製された触媒系を用いてエチレンのオリゴマー化反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、低重合反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクロモル～10ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～5ミリモルの濃度で使用する。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られない場合があり、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0035】本発明におけるオリゴマー化反応の温度は、-100～250℃であるが、好ましくは0～200℃である。反応圧力は、絶対圧で0～300kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0～150kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、10分～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、低重合反応のすべての操

作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0036】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。低重合反応終了後、未反応エチレンが分離され、次いで反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成した鎖状 $\alpha$ -オレフィン、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や生成オレフィンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0037】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

温度計、触媒フィード管及び攪拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。1.37mmol/1ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボーレート/トルエン溶液95ml及び

0.144mol/1トリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液4.2mlを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に7.3mmol/1クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液1.8mlを仕込んだ。

【0038】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で10分反応を行なった。10分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0039】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】



|             | 実施例1                          | 実施例2        | 比較例         |
|-------------|-------------------------------|-------------|-------------|
| 触媒系         |                               |             |             |
| Cr化合物       | Cr (2-EH) 3                   | Cr (2-EH) 3 | Cr (2-EH) 3 |
| mmol        | 0.013                         | 0.013       | 0.013       |
| 金属アルキル化合物   | Et 3Al                        | Et 3Al      | Et 3Al      |
| mmol        | 0.600                         | 0.600       | 0.600       |
| イオン化イオン性化合物 | DATPB                         | DATPB       | —           |
| mmol        | 0.130                         | 0.130       | —           |
| ハロゲン化物      | —                             | GeCl 4      | GeCl 4      |
|             | —                             | 0.026       | 0.026       |
| 芳香族炭化水素     | トルエン                          | トルエン        | トルエン        |
| ml          | 95                            | 95          | 95          |
| 反応条件        |                               |             |             |
| 反応温度        | ℃                             | 80          | 80          |
| エチレン圧       | kg/cm <sup>2</sup>            | 40          | 40          |
| 反応圧力        | kg/cm <sup>2</sup>            | 40          | 40          |
| 反応時間        | 分                             | 10          | 30          |
| 結果          |                               |             |             |
| 触媒活性        | kg-鎖状 $\alpha$ -オレフィン/g-Cr・時間 |             |             |
|             | 170                           | 190         | 1.5         |
| 生成物選択率      | wt %                          |             |             |
| C 4         | 8.3                           | 12.0        | 9.2         |
| C 6         | 12.4                          | 16.2        | 11.6        |
| C 8         | 13.0                          | 15.4        | 13.9        |
| C 10        | 12.1                          | 13.6        | 15.3        |
| C 12        | 10.7                          | 11.1        | 15.3        |
| C 14        | 9.3                           | 8.7         | 12.6        |
| C 16        | 7.9                           | 6.7         | 9.7         |
| C 18        | 6.5                           | 5.0         | 6.3         |
| C 20        | 5.2                           | 3.6         | 3.9         |
| C 22-30     | 14.6                          | 7.7         | 2.2         |
| 固形ポリマー比率    | 0.133                         | 0.016       | 0.783       |

(注) Cr (2-EH) 3 ; クロム (Ⅲ) トリス (2-エチルヘキサノエート) 、 DATPB ; ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボーレート、 C 4 ; ブテン、 C 6 ; ヘキセン、 C 8 ; オクテン、 C 10 ; デセン、 C 12 ; ドデセン、 C 14 ; テトラデセン、 C 16 ; ヘキサデセン、 C 18 ; オクタデセン、 C 20 ; エイコセン、 C 22-30 ; 炭素数22~30のオレフィン、 固形ポリマー比率 ; 固形ポリマー/炭素数4~30のオレフィン

## 【0041】実施例2

反応容器胴側にさらに40.0mmol/1ゲルマニウムテトラクロリド/シクロヘキサン溶液0.65mlを加えたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1にあわせて示す。

## 【0042】比較例1

ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボーレートをを用いなかったこと、又反応容器胴側にさらに40.0mmol/1ゲルマニウムテトラクロ

リド/シクロヘキサン溶液0.65mlを加えたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1にあわせて示すが、触媒活性は著しく低かった。

## 【0043】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物、イオン化イオン性化合物及び芳香族炭化水素からなる触媒を用いてエチレンのオリゴマー化反応を行うと、高活性かつ高選択的に炭素数4~30の鎖状 $\alpha$ -オレフィンを得ることができる。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 片内整理番号 | F I            | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 F 110/02             |       |        | C 0 8 F 110/02 |        |
| // C 0 7 B 61/00           | 3 0 0 |        | C 0 7 B 61/00  | 3 0 0  |